

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

U.S. PRO
JC821 09/41982
08/30/01

Partial English Translation of
Japanese Patent No. 3026087

A monocrystalline, sapphire substrate 50 cleaned by
5 organic cleaning and heat-treatment and having the (0001) plane
as a main plane was mounted to a susceptor 20. Then, while
H₂ was let to flow at 0.3 λ/min in a liner pipe 12 through a
first gas pipe 28, a second gas pipe 29, and an external pipe
35, the sapphire substrate 50 was etched in a vapor phase at
10 a temperature of 1100°C. Then, the temperature was lowered to
650°C, and H₂ and NH₃ were let to flow at 3 λ/min and 2 λ/min,
respectively and TMA at 15°C was supplied at 50cc/min from the
first gas pipe 28 for two minutes.

In the growth process, as shown in Fig. 6, an AlN buffer
15 layer 51 was formed to have a thickness of about 300 Å. The
buffer layer was measured for the RHEED image. The result is
given in Fig. 7. As can be understood from the RHEED image
in Fig. 7, the crystal structure is in a non-monocrystalline
state including an amorphous, microcrystalline, or
20 polycrystalline state.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02229476 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 09 . 90**

(51) Int. Cl

**H01L 33/00
H01L 21/205
H01L 21/86**

(21) Application number: **01050458**

(22) Date of filing: **01 . 03 . 89**

(71) Applicant: **TOYODA GOSEI CO LTD UNIV
NAGOYA RES DEV CORP OF
JAPAN**

(72) Inventor: **MANABE KATSUHIDE
KATO HISAYOSHI
AKASAKI ISAMU
HIRAMATSU KAZUMASA
AMANO HIROSHI**

(54) VAPOR GROWTH OF GALLIUM NITRIDE
COMPOUND SEMICONDUCTOR AND
LIGHT-EMITTING ELEMENT

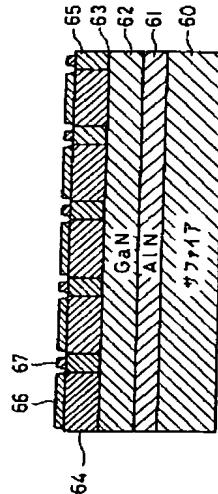
have improved crystallinity and hence the light-emitting
has desirable blue light emitting properties.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve crystallinity of a gallium nitride compound semiconductor grown on a sapphire substrate and to provide a blue-light-emitting element having high light-emitting efficiency by providing a buffer layer of aluminum nitride on the sapphire substrate and then growing the gallium nitride compound semiconductor on the buffer layer.

CONSTITUTION: When a gallium nitride compound semiconductor film (containing $Al_xGa_{2-x}N$; $X=0$) is vapor grown on a sapphire substrate 60 by using an organic metal compound gas, it is grown on the substrate 60 to a thickness of 100 to 500 \AA ; at a growing temperature of 400 to 900°C. Prior to growth of the gallium nitride compound semiconductor, a buffer layer of aluminum nitride (AIN) 61 having wurtzite structure in which microcrystals or polycrystals are mixed in irregular crystals is provided on the substrate 60. Then, the gallium nitride compound semiconductor (containing $Al_xGa_{1-x}N$; $X=0$) is grown on the buffer layer. According to this method, the gallium nitride compound semiconductor grown on the buffer layer is allowed to



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11)特許番号

特許第3026087号
(P3026087)

(45)発行日 平成12年3月27日(2000.3.27)

(24)登録日 平成12年1月28日(2000.1.28)

(51)Int.Cl.

H 01 L 33/00
21/205
21/86

識別記号

F I

H 01 L 33/00
21/205
21/86

C

(21)出願番号

特願平1-50458

(73)特許権者 99999999

豊田合成株式会社

(22)出願日

平成1年3月1日(1989.3.1)

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑

1番地

(65)公開番号

特開平2-229476

(73)特許権者 99999999

(43)公開日

平成2年9月12日(1990.9.12)

名古屋大学長

審査請求日

平成8年1月31日(1996.1.31)

愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

審判番号

平10-10644

(74)代理人 99999999

審判請求日

平成10年7月8日(1998.7.8)

弁理士 藤谷 修

合議体

審判長 小林 邦雄

審判官 東森 秀朋

審判官 稲積 義登

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜(A₁:Ga_{1-x}N;X=0を含む)を気相成長させる方法において、サファイア基板上に、成長温度400°C以上600°C未満で、膜厚100Å以上500Å未満の厚さに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(A₁:Ga_{1-x}N;X=0を含む)を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体の製法に関する

る。

【從来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体(A₁:Ga_{1-x}N;X=0を含む)薄膜をサファイア基板上に気相成長させることや、その窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を発光層とする発光素子が研究されている。

窒化ガリウム系化合物半導体の単結晶ウエハーが容易に得られないことから、窒化ガリウム系化合物半導体をそれと格子定数の近いサファイア基板上にエピタキシャル成長させることが行われている。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、サファイアと発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体との格子不整合や、ガリウムと窒素の蒸気圧が大きく異なるため、良質な窒化ガリウム系化合物

半導体結晶が得られないとう問題があり、このため、青色発光の発光効率の高い発光素子が得られなかつた。

したがつて、本発明は、上記の課題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させると共に発光効率の高い青色の発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための発明の構成は、有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体薄膜 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}; X=0$ を含む) を気相成長させる方法において、サファイア基板上に、成長温度40°C以上600°C未満では、膜厚100Å以上500Å未満の厚さに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム (AlN) から成るバッファ層を設け、バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}; X=0$ を含む) を成長させることを特徴とする。

【作用及び効果】

サファイア基板上に、成長温度400°C以上600°C未満では、膜厚100Å以上500Å未満の厚さに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム (AlN) から成るバッファ層を設けたため、そのバッファ層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が良くなつた。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明を実施するための気相成長装置の構成を示した断面図である。

石英管10はその左端でOリング15でシールされてフランジ14に当接し、緩衝材38と固定具39を用い、ボルト46,47とナット48,49等により数箇所にてフランジ41に固定されている。又、石英管10の右端はOリング40でシールされてフランジ27に螺子締固定具41,42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガスを導くライナー管12が配設されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固設された保持プレート17で保持され、その他端16の底部18は保持脚19で石英管10に保持されている。

石英管10のX軸方向に垂直なライナー管12の断面は、第2図～第5図に示すように、X軸方向での位置によつて異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では円形であり、下流側(X軸正方向)に進むに従つて、紙面に垂直な方向(Y軸方向)を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向に縮小された橢円形状となり、サセプタ20を載置するやや上流側のA位置では上下方向(Z軸)方向に薄くY軸方向に長い偏平橢円形状となつてゐる。A位置におけるIV-IV矢視方向断面図における開口部のY軸方向の長さは7.0cmであり、Z

軸方向の長さ1.2cmである。

ライナー管12の下流側には、サセプタ20を載置するX軸に垂直な断面形状が長方形の試料載置室12が一体的に連設されている。その試料載置室21の底部22にサセプタ20が載置される。そのサセプタ20はX軸に垂直な断面は長方形であるが、その上面23はX軸に対して緩やかにZ軸正方向に傾斜している。そのサセプタ20の上面23に試料、即ち、長方形のサファイア基板50が載置されるが、そのサファイア基板50とそれに面するライナー管12の上部管壁24との間隙は、上流側で12mm、下流側で4mmである。

サセプタ20には操作棒26が接続されており、フランジ27を取り外してその操作棒26により、サファイア基板50を載置したサセプタ20を試料載置室21へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料載置室21からサセプタ20を取り出せるようになつてゐる。

又、ライナー管12の上流側には、第1ガス管28が開口し、第2ガス管29は端部で封止されて第1ガス管28を覆つてゐる。そして、それらの両管28,29は同軸状に2重管構造をしている。第1ガス管28の第2ガス管29から突出した部分と第2ガス管29の側周部には、多数の穴30が開けられており、第1ガス管28と第2ガス管29により導入された反応ガスは、それぞれ、多数の穴30を介してライナー管12の内部に吹出される。そして、そのライナー管12の内部で、両反応ガスは初めて混合される。

その第1ガス管28は第1マニホールド31に接続され、第2ガス管29は第2マニホールド32に接続されている。そして、第1マニホールド31には NH_3 の供給系統Hとキャリアガスの供給系統Iとトリメチルガリウム(以下「TMG」と記す)の供給系統Jとトリメチルアルミニウム(以下「TMA」と記す)の供給系統Kとが接続され、第2マニホールド32にはキャリアガスの供給系統Iとジエチル亜鉛(以下「DEZ」と記す)の供給系統Jとが接続されている。

又、石英管10の外周部には冷却水を循環させる冷却管33が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル34が配設されている。

又、ライナー管12はフランジ14を介して外部管35と接続されており、その外部管35からはキャリアガスが導入されるようになつてゐる。

又、試料載置室21には、側方から導入管36がフランジ14を通過して外部から伸びておらず、その導入管36内に試料の温度を測定する熱電対43とその導線44,45が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

このような装置構成により、第1ガス管28で導かれた NH_3 とTMGとTMAとH₂との混合ガスと、第2ガス管29で導かれたDEZとH₂との混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管12により試料載置室21へ導かれ、サファイア基板50とライナー管12の

上部管壁24との間で形成された間隙を通過する。この時、サファイア基板50上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良質な結晶が成長する。

N型のAl_{1-x}Ga_xN薄膜を形成する場合には、第1ガス管28だけから混合ガスを流出させれば良く、I型のAl_{1-x}Ga_xN薄膜を形成する場合には、第1ガス管28と第2ガス管29とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I型のAl_{1-x}Ga_xN薄膜を形成する場合には、ドーパントガスであるDEZは第1ガス管28から流出する反応ガスとサファイア基板50の近辺のライナー管12の内部で初めて混合されることになる。そして、DEZはサファイア基板50に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長するAl_{1-x}Ga_xNにドーピングされて、I型のAl_{1-x}Ga_xNを得られる。この場合、第1ガス管28と第2ガス管29とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板50の付近まで導かれるので、良好なドーピングが行われる。

次に本装置を用いて、サファイア基板50上に次のようにして結晶成長をおこなった。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面を正面とする単結晶のサファイア基板50をセセタ20に装着する。次に、H₂を0.3ℓ/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外部管35を介してライナー管12に流しながら、温度1100℃でサファイア基板50を気相エッチングした。次に温度を650℃まで低下させて、第1ガス管28からH₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、15℃のTMAを50cc/分で2分間供給した。

この成長工程で、第6図に示すように、AlNのバッファ層51が約300Åの厚さに形成された。このバッファ層のRHEED像を測定した。その結果を第7図に示す。第7図のRHEED像から、結晶構造は非単結晶、即ち、アモルファス、微結晶、多結晶となっていることが理解される。

又、上記装置を用いて他のサファイア基板上に成長温度650℃で膜厚を50~1000Å範囲で変化させて、各種のAlNのバッファ層を形成した。その時の表面のRHEED像を測定した。その結果を第8図(a), (b)に示す。膜厚が100Å以下だと単結晶性が強く、膜厚が500Å以上だと多結晶性が強くなっている。又、AlNのバッファ層の膜厚が50~1000Å範囲の上記の各種の試料において、試料温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分で60分間供給し、第9図に示すように、膜厚約7μmのN型のGaNから成るN層52をそれぞれ形成した。そして、このN層52のSEM像及びRHEED像を測定した。その結果を第10図(a), (b)、第11図(a), (b)に示す。SEM像の倍率は4100倍である。バッファ層51の膜厚が100Å以下だとN層52はピットの発生した状態となり、バッファ層51の膜厚が500Å以上においてもN層52は100Å以下と同じ状態となる。従って、結晶性の良いN層を得るには、AlNのバッファ層51の膜厚は100~500Åの範囲が望

ましい。

又、他の試料として、サファイア基板上に、膜厚300ÅのAlNのバッファ層を成長温度を300~1200℃の範囲で変化させて、各種成長させた。そして、同様にAlNのバッファ層のRHEED像を測定した。その結果を第12図(a), (b)に示す。このことから、成長温度が300℃以下であるとAlNバッファ層の所望の膜厚が得られず、成長温度が900℃以上となるとAlNの結晶化が進んでしまい所望の膜質が得られないことが分る。

更に、上記の膜厚300ÅのAlNのバッファ層を成長温度300~1200℃の範囲で成長させた各種試料に対し、さらにAlNのバッファ層上に、上記と同一条件で、膜厚約7μmのN型のGaNから成るN層を成長させた。そして、このN層のSEM像及びRHEED像を測定した。その結果を第13図(a), (b)、第14図(a), (b)に示す。SEM像の倍率は3700倍である。AlNのバッファ層の成長温度を400℃より低くすると、N型のGaNから成るN層はピットが発生した結晶となり、AlNのバッファ層の成長温度を900℃以上とすると、六角形のモホロジーをもつ結晶となる。その結果から、結晶性の良いN層を得るには、AlNのバッファ層の成長温度は400~900℃が望ましいことが分かる。

尚、上記の実験により、AlNのバッファ層の結晶構造は、無定形構造の中に、多結晶又は微結晶が混在したウルツァイト構造であるときに、その上に成長するGaN層の結晶性が良くなることが分かった。そして、その多結晶又は微結晶の存在割合は1~90%が良いことや、その大きさは0.1μm以下であることが望ましいことが分かった。このような結晶構造のAlNのバッファ層の形成は、膜厚や成長温度が上記条件の他、反応ガス流量として15℃のTMAが0.1~1000cc/分、NH₃が100cc~10ℓ/分、H₂が1ℓ~50ℓ/分の範囲で行ったが、いずれもウルツァイト構造が得られた。

次に、発光ダイオードの作成方法について説明する。

次に本装置を用いて、第15図に示す構成に、サファイア基板60上に次のようにして結晶成長をおこなった。

上記と同様にして、単結晶のサファイア基板60上に、成長温度650℃で、第1ガス管28からH₂を3ℓ/分、NH₃を2ℓ/分、15℃のTMGを500cc/分で1分間供給して350ÅのAlNのバッファ層61を形成した。次に、1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板60の温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH₂を2.5ℓ/分、NH₃を1.5ℓ/分、-15℃のTMGを100cc/分で60分間供給し、膜厚約7μmのN型のGaNから成るN層62を形成した。そのN層62の形成されたサファイア基板60を気相成長装置から取り出し、N層62の正面にホトレジストを塗布して所定パターンのマスクを使って露光した後エッチングを行って所定パターンのホトレジストを得た。次に、このホトレジストをマスクにして膜厚100Å程度のSiO₂膜63をパターン形成した。その後、ホトレジストを

除去し SiO_2 膜 63 のみがパターン形成されたサファイア基板 60 を洗浄後、再度、サセプタ 20 に装着し気相エッチングした。そして、サファイア基板 60 の温度を 970°C に保持し、第 1 ガス管 28 からは、 H_2 を $2.5 \text{ l}/\text{分}$ 、 NH_3 を $1.5 \text{ l}/\text{分}$ 、 -15°C の TMG を $100\text{cc}/\text{分}$ 供給し、第 2 ガス管 29 からは、 30°C の DEZ を $500\text{cc}/\text{分}$ で 5 分間供給して、I 型の GaN から成る I 層 64 を膜厚 $1.0 \mu\text{m}$ に形成した。この時、GaN の露出している部分は、単結晶の I 型の GaN が成長し I 層 64 が得られるが、 SiO_2 膜 63 の上部には多結晶の GaN から成る導電層 65 が形成される。その後、反応室 20 からサファイア基板 60 を取り出し、I 層 64 と導電層 65 の上にアルミニウム電極 66、67 を蒸着し、サファイア基板 60 を所定の大きさにカッティングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極 66 は I 層 64 の電極となり、電極 67 は導電層 65 と極めて薄い SiO_2 膜 63 を介して N 層 62 の電極となる。そして、I 層 64 を N 層 62 に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

このようにして得られた発光ダイオードは発光波長 485nm で、光度 10mcd であった。AlN バッファ層を単結晶で形成したものに比べて、発光光度において、10倍の改善が見られた。

又、本明細書には、サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体薄膜 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}; X=0$ を含む) を有する発光素子において、前記サファイア基板上に、成長温度 $400\sim900^{\circ}\text{C}$ で膜厚 $100\sim500 \text{ \AA}$ に成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム (AlN) から成るバッファ層を設け、前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}; X=0$ を含む) を成長させる発光素子が開示されている。本発光素子は、同様な構成のバッファ層を設けたため、青色発光特性が改

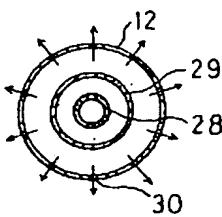
善された。

【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明を実施するのに使用した気相成長装置の構成図、第 2 図、第 3 図、第 4 図、第 5 図はその装置のライナー管の断面図、第 6 図は結晶成長される半導体の構成を示した断面図、第 7 図は AlN のバッファ層の RHEED による結晶構造を示した写真、第 8 図は AlN のバッファ層の膜厚を変化させたときの AlN のバッファ層の RHEED による結晶構造を示した写真、第 9 図は N 型 GaN 層の成長した半導体の構造を示した断面図、第 10 図、第 11 図は AlN のバッファ層の膜厚を変化させて、そのバッファ層上に成長させた GaN 層の顕微鏡 (SEM) による結晶構造を示した写真、及び RHEED による結晶構造を示した写真、第 12 図は成長温度を変化させて成長させた AlN バッファ層の RHEED による結晶構造を示した写真、第 13 図、第 14 図は成長温度を変化させて成長させた各種の AlN バッファ層上に成長させた GaN 層の顕微鏡 (SEM) による結晶構造を示した写真、及び RHEED による結晶構造を示した写真、第 15 図は発光ダイオードを作成する場合の結晶構造を示した断面図である。

- 10……石英管、12……ライナー管
- 20……サセプタ、21……試料載置室
- 28……第 1 ガス管、29……第 2 ガス管
- 50、60……サファイア基板
- 51、61……AlN バッファ層
- 52、62……N 層、53、63……I 層
- 64……導電層、65、66……電極
- H…… NH_3 の供給系統
- I……キャリアガスの供給系統
- J……TMG の供給系統、K……TMA の供給系統
- L……DEZ の供給系統

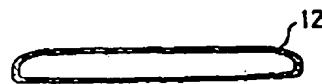
【第 2 図】



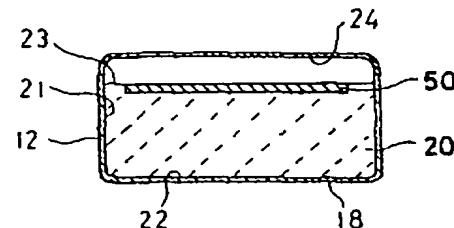
【第 3 図】



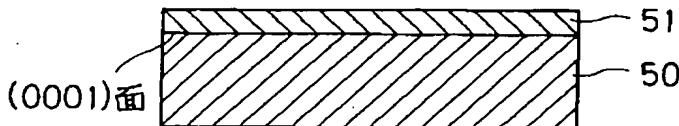
【第 4 図】



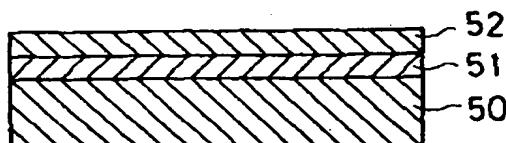
【第 5 図】



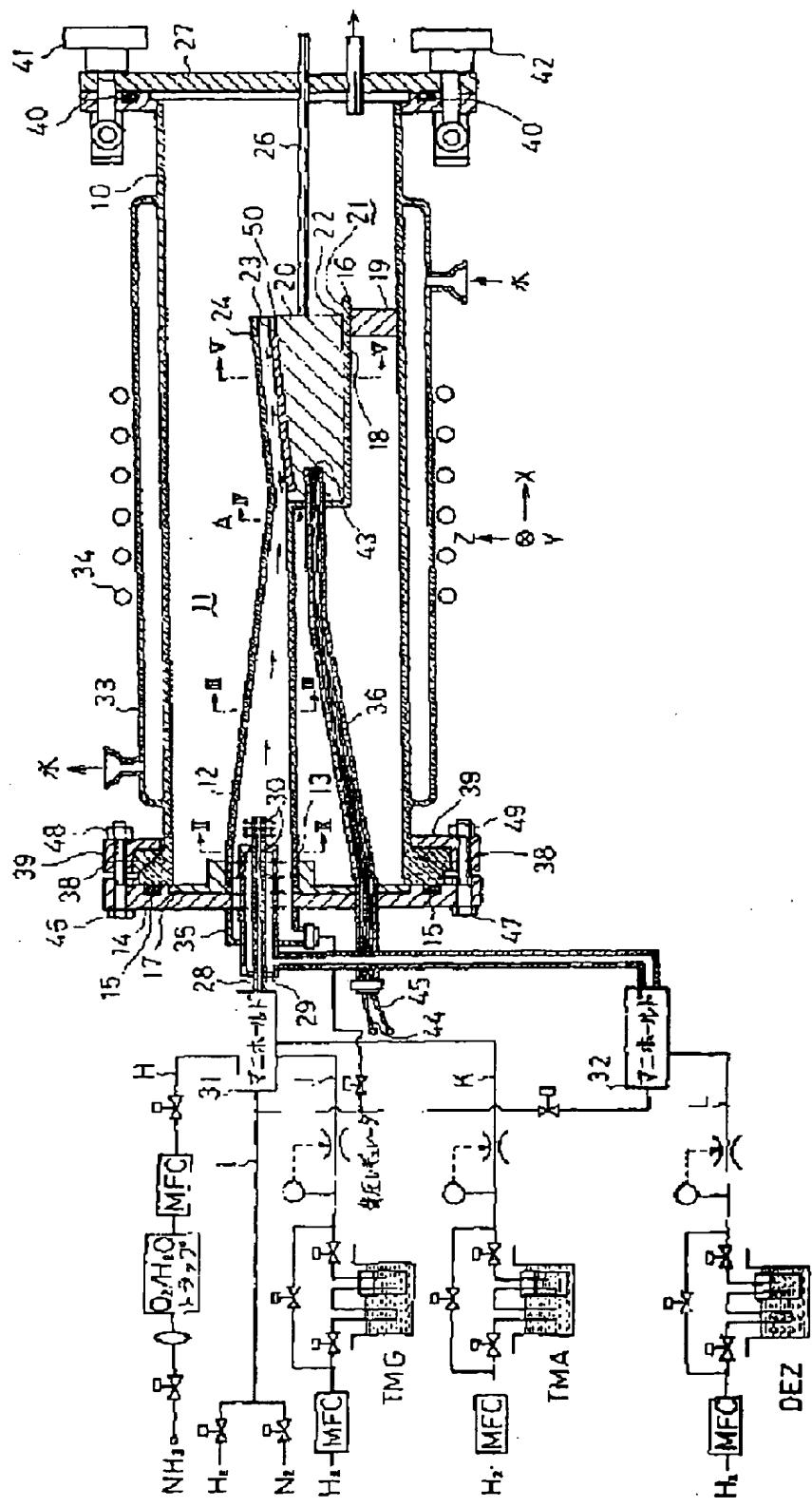
【第 6 図】



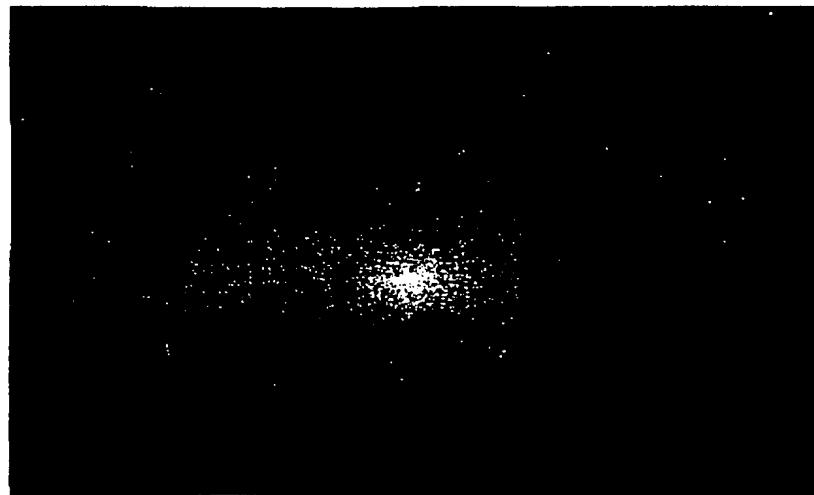
【第 9 図】



【第1図】



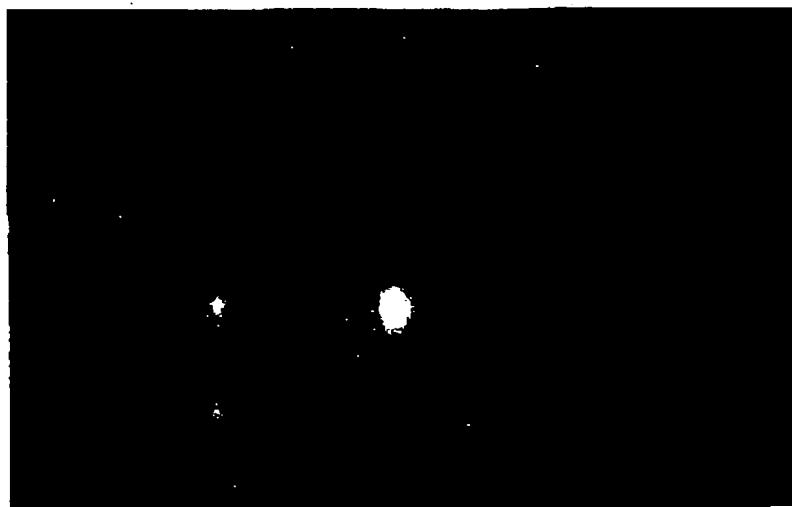
【第7図】



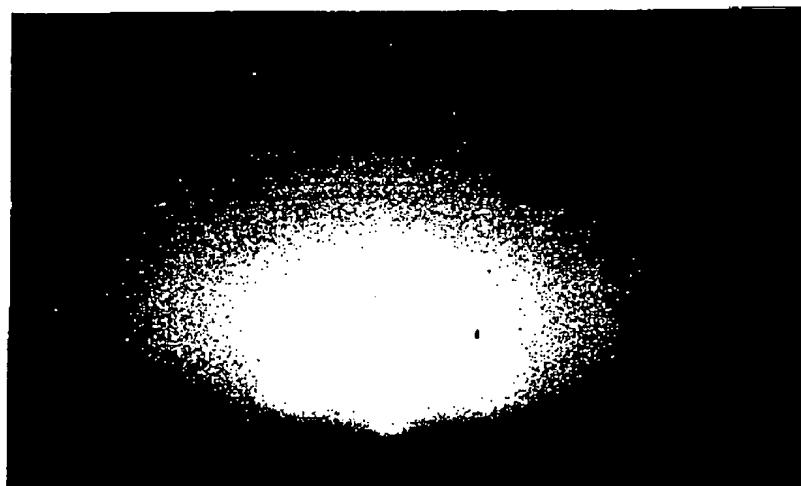
【第15図】



【第8図】

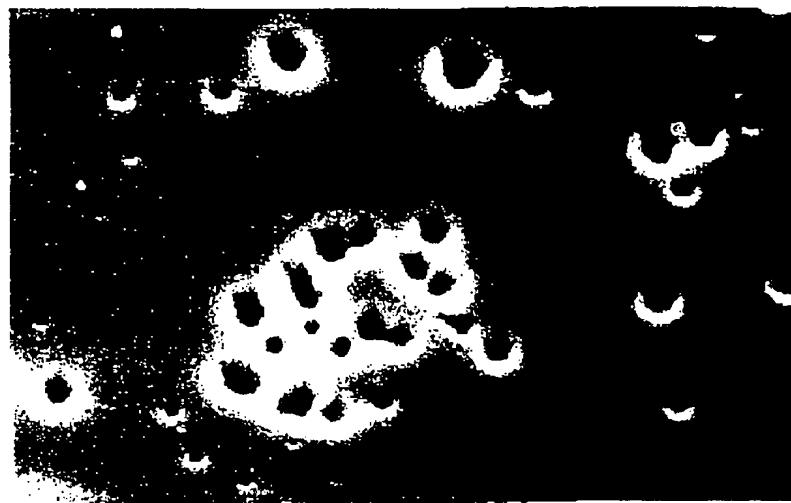


(a) AlNの膜厚50Å



(b) AlNの膜厚1000Å

【第10図】



(a) $\times 4100$
AlNの膜厚 50Å

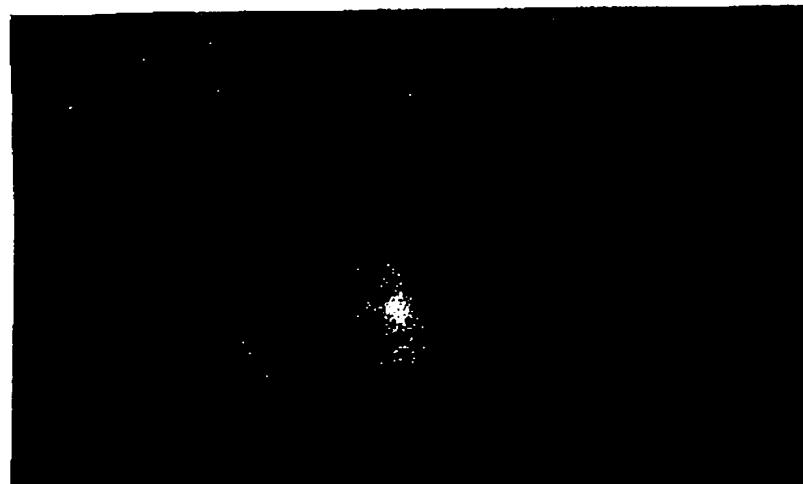


(b) $\times 4100$
AlNの膜厚 1000Å

【第11図】

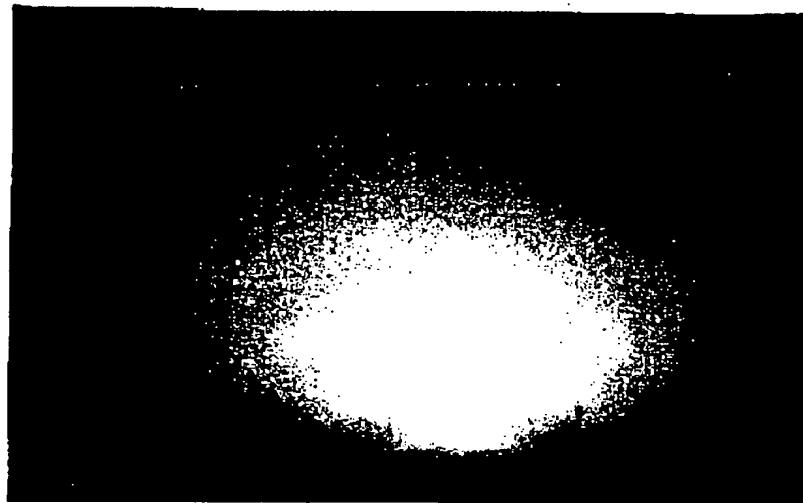


(a) AlNの膜厚50Å

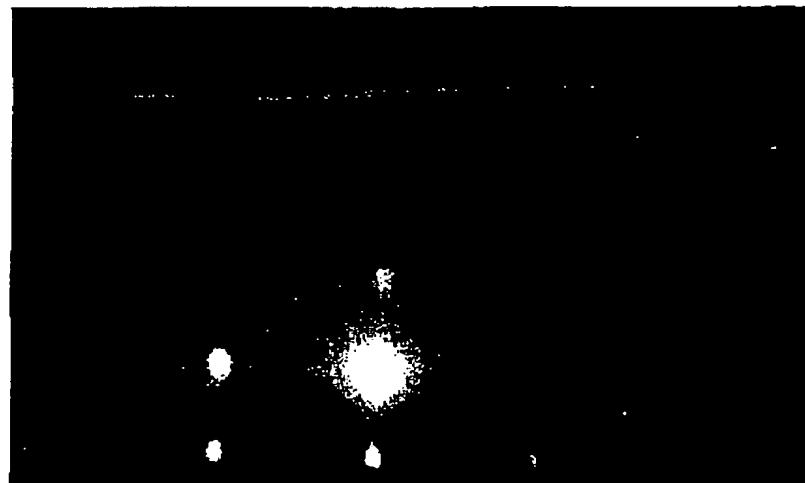


(b) AlNの膜厚1000Å

【第12図】



(a) AlNの成長温度 300°C



(b) AlNの成長温度 1000°C

【第13図】



(a) x3700

AlNの成長温度 350°C



(b) x3700

AlNの成長温度 1000°C

【第14図】



(a) AlNの成長温度 350°C



(b) AlNの成長温度 1000°C

フロントページの続き

(73)特許権者 999999999

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 真部 勝英

愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑

1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 加藤 久喜
愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畠
1番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 赤崎 勇
愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
名古屋大学内

(72)発明者 平松 和政
愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
名古屋大学内

(72)発明者 天野 浩
愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）
名古屋大学内

(56)参考文献 日本結晶成長学会1988年 V o l . 15
No. 3 & 4 p p . 334-342
日本結晶成長学会1986年 V o l . 13
No. 4 p p . 218-225